ÜBER METALLORGANISCHE ESTER-VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 17. Juli 1912

VON

WILHELM ELLER

AUS

KONSTANZ.

ACAD. LUND. BAT. BIBL.

WÜRZBURG
BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS
1912.

Referent: **Prof. Dr. Eduard Buchner.**

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Geschichte der Chemie metallorganischer Verbindungen 7
Kenntnis der Metallalkyle 7
Verwendung zu Synthesen 11
Einfluss auf die chemische Theorie 12
Bindung von Estergruppen an Metallatome . . 14

Theoretischer Teil.

1. Zinn 18
2. Zink 26
3. Andere Metalle 31

Experimenteller Teil.

Zinn 32
Darstellung des Dijod-zinn-diessigesters 32
Zersetzung des Dijod-zinn-diessigesters 34
Darstellung des Dinitrates des Zinn-diessigesters 36
Darstellung des Sulfates des Zinn-diessigesters . 38
Darstellung des Dijod-zinn-di-β-propionsäureäthylesters 38
Darstellung von Dichlor-zinn-di-α-propionsäureäthylester 39
Versuch der Darstellung des Dibrom-zinn-di-α-buttersäureäthylesters 39
Darstellung von Dijod-zinn-di-o-benzoesäureäthylester 40
Zersetzung des Dijod-zinn-di-o-benzoesäureäthylesters 41
Dijod-zinn-diessigester und Phenylmagnesiumbromid 41
Dijod-zinn-diessigester und Äthylmagnesiumbromid 42

Zink 43
Reaktion zwischen Zink und Jodessigester . . . 43
Zersetzung des Jodzinkessigesters durch Wasser . 48
Verhalten des Körpers beim Erhitzen 48
Kondensation des Jodzinkessigesters mit Benzaldehyd 49
Reaktion zwischen Zink und β-Jodpropion-säureäthylester 51
Reaktion zwischen Zink und o-Jodbenzoe-säureäthylester 52
Blei 53
Cadmium 53
Magnesium 53
Quecksilber 54

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. B. Emmert in der Zeit von Sommer 1910 bis Sommer 1912 im chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt. Herrn Dr. Emmert spreche ich an dieser Stelle für seine Unterstützungen und Anregungen meinen wärmsten Dank aus. Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. J. Tafel für die Förderung und Anregung, die ich durch ihn erfahren habe.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549801_0070

Im Jahre 1853 veröffentlichte Frankland[1]) seine klassische Arbeit „über eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten," in der zum ersten Male Verbindungen beschrieben wurden, die ein direkt an den Kohlenstoff organischer Radikale gebundenes Metallatom enthielten. Er ist damit der Entdecker der metallorganischen Verbindungen. Eine ganze Reihe derartiger Körper wurde bereits von ihm dargestellt, in der Hauptsache Alkyle des Zinns, Zinks und Quecksilbers. Unabhängig von Frankland und fast gleichzeitig beschrieben in Frankreich Cahours[2]) und in Deutschland Löwig[3]) ebenfalls derartige Körper, die teilweise mit denen Franklands identisch waren.

Mit Hilfe der Arbeitsmethoden dieser Forscher konnte das neu erschlossene Gebiet bald sehr erweitert werden und in wenigen Jahren waren zahlreiche Alkyle des Zinns, Zinks, Bleis und Quecksilbers bekannt. In späterer Zeit traten noch Alkyle einer Anzahl anderer Metalle hinzu, so hauptsächlich derer der Magnesium- und Aluminium-Gruppe.

---

[1]) A. 85, 332 (1853). Später: A. 111, 44 (1859). Zusammen mit Lawrence: Soc. 35, 130 (1879).

[2]) Cahours u. Riche J. pr. [1] 57, 149 (1852),
Cahours A. 114, 244, 354 (1860); 122, 48 (1862). C. r. 76, 135. J. qr. (2) 8, 396 (1874).
Cahours u. Demarcay C. r. 88, 1112; 89, 68 (1879).

[3]) Löwig J. pr. (1) 57, 385 (1852).

Bei weitem am eingehendsten wurden die Alkyle des Zinns untersucht. Wie die anorganischen, so leiten sich auch die organischen Verbindungen dieses Metalls vom zwei- und vierwertigen Zinn ab. Verschiedenartige Typen der vierwertigen Zinnalkyle entstehen dadurch, dass in Stannihalogeniden je ein, zwei, drei oder vier Halogenatome durch organische Radikale ersetzt werden können[1]). Von Stannoalkylen sind nur solche mit zwei gleichartigen organischen Resten bekannt[2]). Eine geringe Neigung des Zinns zur Kettenbildung wurde konstatiert durch Entdeckung des Zinntriaethyls, dem die Molekularformel $Sn_2(C_2H_5)_6$ zukommt[3]).

Dargestellt werden die Zinnalkyle durch Einwirkung von Alkyljodiden auf feinverteiltes Zinn[4]), oder auf Zinnnatriumlegierungen[5]). Im ersten Fall entstehen vorwiegend Verbindungen vom Typus SnR_2X_2, im zweiten Fall überwiegend Trialkylhalogenide. Durch Umsetzung von Zinnchlorür mit Zinkdialkylen lassen sich Zinntetraalkyle erhalten[6]). Als Alkylreste wurden hauptsächlich die Homologen von Methyl bis Amyl[7])

---

[1]) Frankland loc. cit. Cahours loc. cit.
Buckton A. 109, 225 (1859); 112, 223 (1859).
Strecker A. 123. 365 (1862).
Ladenburg A. Suppl. 8, 63 (1872).
Werner u. Pfeiffer Z. a. Ch. 17, 88 (1898).
Pfeiffer Ber. 35, 3303 (1902); 37, 4618 (1904).
Pfeiffer u. Lehnhardt B. 36, 1054, 3027 (1903).
Pfeiffer u. Schnurmann B. 37, 319 (1904). Und viele andere Arbeiten.

[2]) Frankland A. 88, 329; Pfeiffer Ber. 44 1269 (1911).

[3]) Referat A. 88, 316. Rügheimer und Rudolfi A. 339, 346 (1905).

[4]) Frankland loc. cit.

[5]) Cahours A. 114, 244 ff.

[6]) Buckton A. 109, 225.

[7]) Höhere Homologe sind nicht untersucht.

verwendet, ebenso verschiedene aromatische Reste[1]). Auch verschiedenartige Reste können mit einem Zinnatom verbunden sein, in neuerer Zeit gelang es Pope und Peachey[2]), sogar vier verschiedene Reste an Zinn zu binden und an diesem asymmetrischen Molekül optische Aktivität nachzuweisen. — Eine spezifische Eigenschaft der Zinnalkyle ist ihre grosse Neigung zur Bildung molekularer Additionsverbindungen[3]).

Von den Elementen, die in derselben Reihe des periodischen Systems stehen, wie das Zinn, sind — abgesehen vom Silicium[4]), das wohl ganz den Metalloiden beizurechnen ist — noch organische Verbindungen des Germaniums[5]) und Bleis bekannt. Vom Germanium ist, vermutlich infolge seiner schweren Beschaffbarkeit, nur das Tetraäthyl[6]) bekannt. Die Verbindungen des Bleis dagegen reihen sich fast völlig denen des Zinns an[7]). So sind Verbindungen vom Typus X_2PbR_2, $XPbR_3$, PbR_4 und aus neuester Zeit auch Alkylverbindungen des zweiwertigen Bleis[8]) bekannt.

---

[1]) Ladenburg A. 159, 254.
Aronheim A. 194, 145.
[2]) P. Ch. S. 16, 42, 116, (1900); 19, 290 (1903).
[3]) Werner und Pfeiffer loc. cit.
[4]) Friedel und Crafts A. 127, 31; 136, 203; 138, 19.
Friedel und Ladenburg A. 147, 363; 159, 259, 203, 242.
Ladenburg A. 164, 300; 173, 143.
[5]) Mendelejeff A. Suppl. 8. 202.
[6]) Winkler J. pr. (2) 36, 204.
[7]) Buckton A. 109, 222; 112, 226.
Cahours A. 122, 65.
Butlerow Z. 1863, 498.
Frankland u. Lawrence Soc. 35, 244.
Pfeiffer u. Truskier Ber. 37. 1127.
[8]) Tafel u. Renger Ber. 42, 3146.
Tafel u. Schepss Ber. 44, 323.

Alkyle stärker elektropositiver Metalle sind weit weniger bekannt als die der besprochenen Elemente, da ihre grosse Zersetzlichkeit die experimentelle Untersuchung sehr erschwert. Von den Metallen der Magnesiumgruppe wurden Alkyle des Berylliums in reiner Form erhalten[1]), die des Magnesiums sind in reiner Form nur wenig bekannt. Magnesiumdialkyle sind vielleicht in Gemengen erhalten worden[2]), Alkylmagnesiumhalogenide wurden hauptsächlich in Form von Aetheradditionsprodukten erhalten und ihre Lösung wird bekanntlich zu synthetischen Zwecken heutzutage viel benutzt[3]). Von Calcium wurde bis jetzt nur ein ätherhaltiges Aethylcalciumjodid isoliert[4]). Besser bekannt sind die Alkyle des Zinks. Gemäss seiner Zweiwertigkeit bildet Zink zwei Reihen organischer Verbindungen vom Typus ZnR_2 und XZnR. Die ersteren, gewöhnlich einfach Zinkalkyle genannt, sind leicht zugänglich, werden aber durch Wasser oder Luftsauerstoff energisch zersetzt[5]). Die Alkylzinkhalogenide sind beständiger und in Krystallen isolierbar[6]). In neuerer Zeit vermehren sich Versuche, die ätherische Lösung dieser Produkte ebenfalls zu synthetischen Zwecken zu verwenden[7]). Die noch wenig untersuchten Alkyle des Cadmiums scheinen

---

[1]) Cahours C. r. 76, 1383.
[2]) Löhr A. 261, 72 (1891).
[3]) Grignard-Barbier und viele andere.
[4]) Beckmann B. 38, 905 (1905).
[5]) Frankland A. 85, 332.
[6]) Fileti u. Cantalupo G. 22 II, 388.
Simonowitsch C. 1899 I, 1066.
Potozki u. Gwosdow C. 1903 II, 339.
[7]) Michael Am. 25, 423 (1901). Ber. 39, 2144 (1906).
Zelinsky Ber. 35, 2694 (1902).

im allgemeinen sich denen des Zinks ähnlich zu verhalten[1]).

Die organischen Verbindungen des Quecksilbers nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als nicht nur die zu erwartenden Typen $RHgJ$[2]) und HgR_2[3]) bekannt sind, sondern auch eine grosse Reihe von Verbindungen, die durch Merkurierung der verschiedensten organischen Körper entstehen[4]).

Von den Alkylverbindungen anderer Metalle sind — abgesehen von denen der Alkalien — noch die des Aluminiums,[5]) Thalliums[6]) und Wismuths[7]) als gut charakterisierte Körper bekannt und zwar in den Typen AlR_3, TlR_2X und BiR_3.

Bei weitem der Hauptteil dieser Resultate war in den zwei Jahrzehnten nach Entdeckung der metallorganischen Verbindungen gewonnen worden; und eine Zeit lang schien die Bearbeitung dieses Gebiets wenig neue Erfolge zu versprechen. Erst im Jahre 1900, als Grignard auf Barbier's Anregung die ungeheuren Anwendungsmöglichkeiten der Metallalkyle zu Synthesen zeigte, erhielt die Forschung auf diesem Gebiet einen neuen Impuls. Seitdem hat es an Ver-

---

[1]) Wanklyn J. 1856, 553; Löhr A. 261, 48 (1891).
[2]) Frankland A. 85, 361; Strecker A. 92, 75.
[3]) Frankland A. 111, 57.
[4]) K. A. Hofmann Ber. 31, 1904, 2217.
[5]) Hallwachs u. Schafarik A. 109, 207.
Buckton u. Odling A. Suppl. 4, 109.
Cahours A. 114, 242; C. r. 76, 135, 752; 77, 1406 und andere.
[6]) Hansen Ber. 3, 9. Hartwig Ber. 7, 298 und andere.
[7]) Breed A. 82, 106.
Dünhaupt A. 92, 371.
Marquardt Ber. 20, 1516; 21, 2035.

suchen nicht gefehlt, solche Synthesen auch mit andern Metallen, oder wenn mit Magnesium, doch in allen möglichen Variationen auszuführen. Es seien nur die Arbeiten von Michael[1]) und Zelinsky[2]) genannt.

Es waren also vornehmlich praktische Zwecke, die das Interesse an metallorganischen Verbindungen haben neu aufleben lassen. Allerdings lässt sich nicht nur die Bestätigung bekannter Tatsachen, sondern auch vielleicht die Aufklärung noch offener, rein theoretischer Fragen von solchen Körpern erhoffen. Schon in früherer Zeit haben ja Metallalkyle mehrfach dazu gedient, schwebende Fragen der Theorie zur Entscheidung zu bringen:

In den ersten Dezennien nach ihrer Entdeckung spielten die Metallalkyle eine grosse Rolle in der Begründung der Anschauungen über die Valenz. Waren es doch diese Körper, an denen ihr Entdecker Frankland zum ersten Male den Begriff der Sättigungskapazität ableitete und damit den Grundsatz der Valenzlehre aufstellte[3]). Späterhin konnten metallorganische Verbindungen mehrfach Fragen zur Entscheidung bringen, die mit Hilfe anorganischer Körper allein nicht zu lösen waren; so wurde die Fähigkeit des Bleis, vierwertig, die des Aluminiums, dreiwertig aufzutreten, erst dadurch einwandfrei sichergestellt, dass es gelang, Molekulargewichtsbestimmungen des Bleitetramethyls respektive des Aluminiumtrimethyls mittels ihrer Dampfdichte auszuführen.

Die Fähigkeit der meisten Metalle, Alkyle zu bilden, ist auch eine Eigenschaft, welche bei der Aufstellung des periodischen Systems durch Mende-

[1]) Am. 25, 423. Ber. 35, 2144.
[2]) Ber. 35, 2694.
[3]) A. 85, 332.

lejeff eine gewisse Rolle spielte,[1]) da gerade die metallorganischen Verbindungen die stufenweise Reihenfolge der in ihnen enthaltenen Elemente sehr gut erkennen lassen: Die Alkyle der Metalle der Kohlenstoffgruppe werden den echten organischen Verbindungen am nächsten stehen. Je mehr wir uns nach der Seite des zunehmenden Metallcharakters bewegen, werden sich die Alkyle der betreffenden Metalle zwar leichter bilden, aber auch umso zersetzlicher sein. Die Alkyle des Siliciums, Zinns und Germaniums werden sich also vermöge ihrer Beständigkeit gut zum Studium dieser Körperklasse eignen, die des Magnesiums und Zinks werden zu Umsetzungen und synthetischen Reaktionen geneigter sein.

Trotz des obenerwähnten Anstosses, den die Forschung auf dem Gebiet der metallorganischen Verbindungen durch die Entdeckung der Barbier-Grignard'schen Reaktion erhalten hat, ist die Kenntnis dieses Gebietes auch heute noch verhältnismässig beschränkt. Bisher waren merkwürdigerweise stets nur die Reste der reinen Grenzkohlenwasserstoffe, wie Methyl, Äthyl etc., zur Bindung von Metallatomen verwendet worden. Und auch Grignard und seine Nachfolger interessierten sich naturgemäss mehr für die mit ihren Synthesen erreichbaren Produkte, als für die dabei gebildeten Metallalkyle, die ja nur die Rolle von Zwischenprodukten spielen. Deshalb hatten sie kein Interesse, den Kreis der früheren Untersuchungen, in dem sich alle Arbeiten seit Frankland bewegt hatten, zu erweitern. So ist die Erforschung der metallorganischen Verbindungen so gut wie ausschliesslich bei der Bindung reiner Alkyle und

[1]) A. Suppl. 8, 152 (1872).

Aryle an Metallen stehen geblieben[1]). Und dieses Gebiet ist schon so gut bekannt, dass eine Erweiterung unserer Kenntnis der metallorganischen Verbindungen kaum mittels Verfolgung des bisher eingeschlagenen Weges erwartet werden konnte. Eher schien dies möglich durch Darstellung neuartiger Grundverbindungen, vor allem durch Bindung anderer organischer Reste an Metalle. Einen speziell praktischen Wert musste dies haben, wenn es auch gelang, an stark elektropositive Metalle neue Reste zu binden, denn dann war es wahrscheinlich, dass solche Verbindungen sich auch wieder in Synthesen mit andern Radikalen vereinigen liessen. Abgesehen davon schien es interessant, festzustellen, in welchem Maasse wieder solche Verbindungen in ihrem Charakter der durch das periodische System der Elemente bedingten Stufenfolge der Eigenschaften gehorchen. Und drittens konnte untersucht werden, inwiefern solche Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten von bekannten Organometallverbindungen abweichen.

Um dieses Ziel zu erreichen, musste ich mich, bei den bekannten Schwierigkeiten der experimentellen Behandlung solcher Körper, naturgemäss zuerst auf verhältnismässig einfache Verbindungen beschränken. Kennt man erst einmal die Eigenschaften dieser, wird es in der Zukunft vielleicht möglich sein, auch kompliziertere Gebilde in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen.

Besonders geeignet erschien zu solchen Untersuchungen die Anlagerung von Ester-Resten an

[1]) K. A. Hofmanns „merkurierte“ organische Verbindungen bilden hiervon eine Ausnahme, sind aber wohl nicht zu den eigentlichen metallorganischen Verbindungen zu rechnen, da in ihnen das Metallatom nicht den Kern des Moleküls bildet.

Metalle. Bei diesen konnte ihres neutralen Charakters wegen erwartet werden, dass ihr Verhalten noch verhältnismässig am wenigsten von dem der reinen Metallalkyle abwiche.

Ähnlich, wie sich Halogenalkyle mit Metall vereinigen nach dem Schema

$$Hlg\,R + Me = Hlg\,Me\,R,$$

so konnte auch erhofft werden, dass die Ester im Kern durch Halogen substituierter Säuren in ähnlicher Weise reagieren:

$$Hlg\,E + Me = Hlg\,Me\,E.$$

Das war auch tatsächlich der Fall. Es lässt sich eine Reihe von Verbindungen isolieren, die Ester-Reste in direkter Bindung am Metallatom enthalten, wenn auch nur bei Verwendung von Zinn die Verhältnisse so einfach lagen, dass derartige Körper in reiner Form identifiziert werden konnten.

Die Untersuchung konnte sich nur auf die Ester-Anlagerung weniger Metalle erstrecken. Ich musste mich auf Metalle, die leicht zugänglich sind, beschränken und auf solche, deren Alkyle in der experimentellen Behandlung nicht allzu grosse Schwierigkeiten erwarten liessen. Von vorneherein am geeignetsten erschien das Zinn. Bei diesem liegen dadurch die Verhältnisse besonders günstig, dass es einerseits dem Kohlenstoff recht nahe steht, wie seine gut ausgebildete Fähigkeit zur Alkylbildung und seine — wenn auch geringe — Neigung zur Kettenbildung beweisen, andrerseits aber wieder auch echt metallische Eigenschaften aufweist. Diese Stellung liess leichte Bildung verhältnismässig beständiger Esterverbindungen erwarten. Deshalb wurde die Untersuchung zuerst mit diesem Metall ausgeführt. Und, wie er-

wartet, konnten Verbindungen des Metalls mit Halogen-Estern auch erhalten werden, welche besonders deshalb Interesse beanspruchten, weil sie sich in vielen Reaktionen von allen bisher bekannten organischen Metallverbindungen scharf unterschieden.

Bei Elementen mit stärkerem Metallcharakter waren naturgemäss grössere Schwierigkeiten vorauszusehen. Die hier hauptsächlich in Betracht kommenden Elemente Magnesium, Zink und Cadmium bilden zwar sehr leicht organische Verbindungen, aber mit der leichten Bildung geht auch leichte Zersetzlichkeit Hand in Hand und die experimentellen Schwierigkeiten sind bei ihrer Untersuchung daher auch entsprechend gross. Andererseits aber verschafft diese Zersetzlichkeit auch die Möglichkeit zur Anwendung derartiger Körper zu Synthesen; und die Kenntnis der Esterverbindungen dieser Metalle liess erhoffen, auch die Kenntnis der Synthesen selbst auszubauen und den Reaktionsverlauf, wie er von mehreren Forschern angenommen wurde und welcher Jodmetallester als Zwischenprodukt verlangt, einwandfrei zu beweisen.

Die Versuche führten beim Zink auch zu den gesuchten Verbindungen, wenn diese auch nicht in derselben Form erhalten wurden, wie bei Zinn, sondern als Additionsprodukte des verwendeten Halogenesters an die Metallester. Auch gelang es, einwandfrei nachzuweisen, dass diese Jodzinkester tatsächlich das Zwischenprodukt der mit Zink und Jodester ausgeführten Synthesen sind.

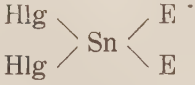
Die Schwierigkeiten in der experimentellen Bearbeitung dieses Gebiets liegen hauptsächlich darin, dass es sich hierbei um eine neue Körperklasse

handelt und deshalb zur Darstellung und Untersuchung teilweise neue Methoden angewendet werden mussten. Im einzelnen wurde die Arbeit erschwert durch die grosse Empfindlichkeit aller beschriebenen Substanzen gegen Feuchtigkeit, ebenso infolge der, durch die eigentümliche Zusammensetzung der Körper bedingten, Schwierigkeiten der Analyse.

Theoretischer Teil.

1. Zinn.

Mit den meisten halogenisierten Estern liefert das Zinn Verbindungen, welche dem Typus

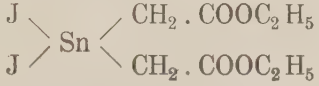


entsprechen. Und zwar reagieren Jodester leicht mit dem Metall, Bromester schon langsamer und Chlorester teilweise überhaupt nicht mehr, wie zum Beispiel Chloressigester, während α-Chlorpropionester reagiert. Daher wurden zu den Versuchen überwiegend Jodester verwendet. Leider sind nur wenige von diesen einigermassen leicht zugänglich. Bei einigen ist die Gewinnung durch die Methode von Finkelstein[1]) erleichtert worden, während die Methode von Bodroux und Taboury[2]) keine Gewinnung sonst schwer zugänglicher Jodester gestattet. Nur je ein Jodester der aliphatischen und aromatischen Reihe ist bequem in grösseren Mengen zu erhalten: Jodessigester und Orthojodbenzoesäureäthylester. Nur die Verbindungen des Zinns mit diesen beiden konnten daher eingehend behandelt werden, bei schwerer zugänglichen Estern musste ich mich auf die Ausführung qualitativer Versuche beschränken.

[1]) Ber **43**, 1528 (1910).
[2]) C. r. **144**, 1216.

Dies war um so eher möglich, als ja die Eigenschaften eines Körpers bis zu einem gewissen Grad auf die der ganzen homologen Reihe schliessen lassen. —

Sehr leicht zugänglich ist die Verbindung des Zinns mit Jodessigester. Bei längerem Erwärmen vereinigen sich diese beiden Körper zu der gut charakterisierten Verbindung:



Dijod-Zinn-diessigester.

Zur Einleitung der Reaktion ist die Anwesenheit geringer Jodmengen notwendig. Das Jod scheint dabei die Oberfläche des Metalls anzuätzen und dieselbe dadurch reaktionsfähiger zu machen.

Der Jod-zinn-essigester entspricht wohl der Struktur nach den bekannten Dialkylzinnjodiden, in den wichtigsten Reaktionen erweist er sich aber als von diesen durchaus verschieden. Ein Hauptcharakteristikum der genannten Metallalkyle ist die Bildung eines Oxydes R_2SnO bei der Einwirkung von Alkalien:

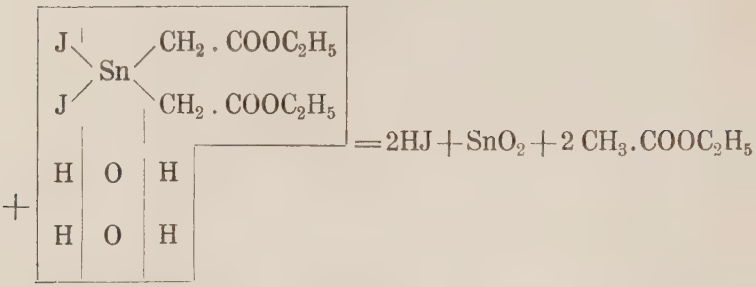
$$X_2SnR_2 + 2\ KOH = OSnR_2 + 2\ KX + H_2O$$

Aus diesem Oxyd werden durch Umsetzungen mit Säuren, wie schon Frankland[1]) und Cahours[2]) festgestellt haben, Salze in grosser Zahl erhalten, z. B.:

$$OSn(C_2H_5)_2 + 2\ HNO_3 = (NO_3)_2Sn(C_2H_5)_2 + H_2O.$$

Im Gegensatz hierzu wird die Metall-ester-verbindung durch Kalilauge, Ammoniak, feuchtes Silberoxyd, ja schon durch Wasser, vollständig zersetzt und zwar nach dem Schema:

[1]) A. 85, 329.
[2]) A. 114, 354.



Die Zersetzung in diesem Sinn verläuft vermutlich quantitativ. Die Estergruppe muss also, wie aus dieser Reaktion hervorgeht, am Metallatom weit weniger fest haften, wie die Alkylgruppe. Ein Oxyd der Esterverbindung liess sich auf keine Weise erhalten; welche Einwirkung auch versucht wurde, stets erfolgte nur Absprengung der Estergruppe. Damit war es auch unmöglich, auf dem oben beschriebenen Wege die zugehörigen Salze zu erhalten. Die einzige Möglichkeit, ein Produkt zu erhalten, das wenigstens ein derartiges Salz enthielt, war der Austausch des Jods gegen den am Metall eines Silbersalzes befindlichen Säurerest.

Die Einwirkung von absolut alkoholischem Silbernitrat ergab so das Di-nitrat des Zinn-di-essigesters

$$(NO_3)_2 . Sn . (CH_2 . COOC_2H_5)_2.$$

Ein reines Produkt konnte jedoch auf keine Weise erhalten werden, sondern nur ein Gemisch, das zum grössten Teile aus der gesuchten Verbindung bestand, aus welchen sie aber nicht zu isolieren war, einerseits weil kein Reinigungsmittel für sie gefunden werden konnte, andererseits weil sowohl geringe Feuchtigkeitsmengen, als auch Temperaturerhöhung, sofortige Zersetzung bewirken. Welcher Art die Verunreinigungen des Salzes waren, konnte nicht festgestellt werden.

Durch Einwirkung von Silbersulfat konnte das Sulfat des Metall-Esters erhalten werden, war aber gegen die geringsten Spuren von Feuchtigkeit so empfindlich, dass es nicht näher untersucht werden konnte.

Von höheren Homologen des Jodzinnessigesters wurden

Dijod-zinn-di-β-propionsäureäthylester

$$J_2\,Sn\,(CH_2\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5)_2,$$

Dichlor-zinn-di-α-propionsäureäthylester

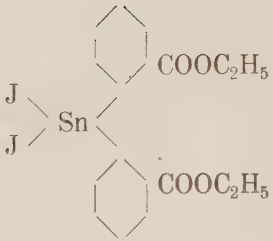
$$\begin{array}{c} CH_3\,.\,CH\,.\,COOC_2H_5 \\ | \\ Cl - Sn - Cl \\ | \\ CH_3\,.\,CH\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$$

Dibrom-zinn-di-α-buttersäureäthylester

$$\begin{array}{c} CH_3\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,COOC_2H_5 \\ | \\ Br - Sn - Br \\ | \\ CH_3\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$$

dargestellt; weil einerseits aber die Beschaffung des Ausgangsmaterials teilweise grosse Kosten verursachte, andererseits die erhaltenen Produkte sehr zersetzlich waren, wurden diese Körper nicht näher untersucht. Über die Struktur der erhaltenen Substanzen konnte kein Zweifel bestehen, vor allem, da die Eigenschaften denen der Essigesterverbindung durchaus entsprachen. Speziell die Zersetzung durch Wasser trat bei allen genau nach demselben Schema ein.

Zum Studium der Bindung eines aromatischen Jod-ester-restes diente die Einwirkung von o-Jodbenzoesäureäthylester auf das Metall. Auch hier verbinden sich die Reagentien unter der Einwirkung höherer Temperatur zu;



Dijod-zinn-di-orthobenzoesäureäthylester.

Dieser Körper konnte genau untersucht werden, da die Beschaffung des Ausgangsmaterials keine Schwierigkeiten machte und seine etwas grössere Beständigkeit die Analyse ermöglichte.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind denjenigen der Essigesterverbindung durchaus ähnlich. Durch Wasser erfolgt Zersetzung in derselben Weise.

$$J_2\,Sn\,(C_6H_4\,.\,COOC_2H_5)_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + SnO_2 + 2\,(C_6H_5\,.\,COOC_2H_5).$$

Alle beschriebenen Verbindungen werden, wie erwähnt, durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft zersetzt; die relativ grösste Beständigkeit in diesem Punkt zeigt die aromatische Verbindung; diese ist beim Stehen an der Luft erst nach einigen Stunden völlig zersetzt. Bei den aliphatischen Körpern nimmt scheinbar die Zersetzlichkeit mit der Grösse des Esterrestes zu. Während bei Dijod-zinn-diessigester etwa eine halbe Stunde nötig ist, um beim Stehen an der Luft die Zersetzung vollständig zu machen, genügen hierzu bei Dibrom-zinn-di-α-buttersäureäthylester schon wenige Minuten. Gegen trockene Luft, auch Sauerstoff, sind alle Metallester völlig beständig; ebenso wird durch das Tageslicht kein Jod aus ihnen abgespalten; in Glas eingeschmolzener Jodzinnessigester zeigte selbst nach monatelangem Stehen im Tageslicht keine Spur

von Zersetzung. — Auch die Löslichkeit der Zinnester hängt von der Grösse des am Metall haftenden organischen Restes ab. Jodzinnessigester ist noch in einer Reihe von Lösungsmitteln leicht löslich; für Jodzinnpropionester und Bromzinnbuttersäureester ist es schon schwierig, ein geeignetes Solvens zu finden und Jodzinnbenzoesäureester ist in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Die soeben beschriebenen Metall-ester-verbindungen entsprechen alle dem lange bekannten Typus J_2SnR_2 der reinen Jodzinnalkyle (vgl. S. 8). Bei diesen sind aber die höheren Alkylierungsstufen, $JSnR_3$ und SnR_4, ebensogut bekannt, wie die besprochene Stufe. Die höheren Stufen entstehen bei allen Darstellungsmethoden des Körpers J_2SnR_2 als Nebenprodukte in wechselnder Menge; die Einwirkung von Zinnatriumlegierung auf Jodalkyl ergibt sogar als Hauptprodukt $JSnR_3$[1]). Im Gegensatz hierzu entsteht bei Einwirkung der Halogenester auf das Metall ausschliesslich der Typus J_2SnE_2, die beiden andern Stufen gar nicht oder höchstens spurenweise. Es erschien demnach ziemlich aussichtslos, durch Variation der Darstellungsmethode die Verbindungen mit mehr als zwei Esterresten am Metallatom zu erhalten. Die Einwirkung von Zinn-natrium auf Halogenester ergab auch hier in überwiegender Menge die disubstituierte Esterverbindung. Eher versprach die Methode von Pfeiffer und Schnurmann[2]) Erfolg, denen durch Einwirkung Grignard'scher Jodmagnesiumalkyle auf Dijodzinnalkyle die Einführung weiterer Alkylgruppen gelang. Die Verbindung $JMgCH_2 . COOC_2H_5$ konnte ich aber nicht erhalten, mit deren Hilfe es vielleicht hätte ge-

[1]) Cahours, A. 114, 244.
[2]) B. 37, 319 (1904).

lingen können, Jodzinn-tri-essigester und Zinn-tetra-essigester darzustellen. Als es mir später gelungen war, Jodzinkessigester darzustellen, versuchte ich vergeblich eine Einwirkung auch dieses Körpers auf den Jodzinnester; die Isolierung eines untersuchbaren Produktes war nicht möglich, da eine derartige Reaktion bei der Aufarbeitung die Anwendung von Wasser oder verdünnten Säuren erfordert und hierdurch die gebildeten Produkte, falls überhaupt entstanden, wahrscheinlich auch sofort wieder zerstört werden müssten. Da es also nicht gelungen war, höhere Stufen des Metallesters zu erhalten, versuchte ich wenigstens, gemischte Verbindungen darzustellen, welche neben den Esterresten Alkylreste am Metall trugen. Durch Einwirkung von Jodmagnesiumalkylen konnte erhofft werden, das Jod des Metallesters durch Alkyl zu ersetzen und auf diese Weise zum Typus R_2SnE_2 zu gelangen. Aber auch diese Versuche hatten keinen Erfolg. Es zeigte sich nämlich hierbei die merkwürdige Erscheinung, dass stets alle vier Gruppen am Zinnatom durch den neu eingeführten Alkylrest ersetzt werden, nicht nur die beiden Halogenatome. Dies ist umso auffallender, als die Darstellung gemischter reiner Alkyle auf diesem Wege leicht gelingt[1]). Aus diesem Verhalten muss von neuem geschlossen werden, dass die Estergruppe weit weniger fest am Metall haftet, als die Alkylgruppe. (Vgl. S. 20.) Eine ganze Reihe von Versuchen in diesem Sinne ergab stets das gleiche Resultat: aus Jodzinnester und Phenylmagnesiumbromid entstand zum Beispiel stets in Ausbeute von über 70% Zinntetraphenyl vermutlich nach der Gleichung:

[1]) Pope u. Peachey, P. Ch. S. 19, 290 (1903).

$$J_2Sn(CH_2 . COOC_2H_5)_2 + 4\ Br\ Mg\ C_6H_5 = Sn(C_6H_5)_4 + 2\ JMg\ Br + 2\ Br\ Mg(CH_2 . COOC_2H_5).$$

Desgleichen ergab die Einwirkung von Jodmagnesiumäthyl stets als beinahe ausschliessliches Reaktionsprodukt Zinntetraäthyl. Um eventuell mit diesem Verfahren doch gemischte Verbindungen zu erhalten, wurde versucht, ob nicht Variation der Versuchsbedingungen zum Ziele führte. Aber ohne Erfolg. Die Durchführung eines derartigen Versuches bei — 15 Grad ergab kein anderes Resultat und ebenso war auch Änderung der Mengenverhältnisse ohne jeden Erfolg; wurde selbst nur ein Bruchteil der Menge Jodmagnesiumäthyl zugegeben, die der Gleichung

$$J_2Sn(CH_2 . COOC_2H_5)_2 + 2\ JMg\ C_2H_5 = (C_2H_5)_2Sn(CH_2 . COOC_2H_5)_2 + 2\ Mg\ J_2$$

entsprochen hätte, so wurde auch diese kleine Menge völlig verbraucht, um Zinntetraäthyl zu bilden und der Überschuss an Jodzinnessigester blieb unangegriffen.

Sollte es in Zukunft gelingen, Zinkdiessigester darzustellen, so könnte es wieder in den Bereich der Möglichkeit gerückt werden, mit dessen Hilfe die Bindung von vier Esterresten an das Zinnatom durchzuführen. Es sind ja bereits eine Reihe von Reaktionen[1]) bekannt, mit welchen es gelungen ist, Alkyle zwischen Zinn und Zink auszutauschen.

[1]) Buckton, A 109, 225.

2. Zink.

Der Versuch, Verbindungen der Halogenester mit Zink in reinem Zustande darzustellen, ist zwar früher noch nicht gemacht worden, aber schon mehrfach wurde der Essigesterrest mittels Zink in andere Verbindungen eingeführt, indem die betreffende Substanz, ein Aldehyd oder Keton, in ätherischer Lösung mit dem Metall und Halogenessigester behandelt wurde; und als Zwischenprodukt dieser Reaktion wurde die hypothetische Verbindung Halogenzinkessigester $XZn\,CH_2\,.\,COOC_2H_5$ angenommen. Die ersten, die eine derartige Reaktion anwandten, waren im Jahre 1887 R. Fittig und C. Daimler[1]), später wurde sie von einer Reihe von Autoren verwendet[2]).

Man hat es also bei derartigen Synthesen mit einer Reaktion zu tun, deren Mechanismus genau dem Prozess zu entsprechen scheint, wie er bei Verwendung des Magnesiums statt des Zinks als Grignard'sche Reaktion so grosse Anwendungsmöglichkeiten fand. Die hier genannte Reaktion allerdings ist auf Anwendung des Zinks beschränkt, da Magnesium mit Jodestern in Äther unlösliche Verbindungen bildet. Trotzdem nahm man ohne weiteres Analogie an jederzeit wurde von den Autoren, welche derartige Synthesen ausführten, vorausgesetzt, dass der Reaktionsverlauf derselbe sei, wie bei der Grignard'schen Reaktion, dass die Einführung des Esterrestes in die organische Verbindung nach dem bekannten

[1]) Ber. 20, 202.

[2]) Reformatsky Ber. 20, 1210; 28, 2842.
Barbier u. Bouveault C. r. 122, 393.
Wallach A. 314, 147; 343, 28.
Marckwald u. Meth Ber. 39, 1171. Und andere.

Schema Grignards vor sich gehe und dass das Zwischenprodukt der Reaktion Jodzinkester sein müsse. Merkwürdigerweise wurde aber nie versucht, dieses Produkt zu isolieren, obwohl es die Resultate von Fileti und Cantalupo[1]), Simonowitsch[2]) und Gwosdow und Potozki[3]), welche krytallisierte Jodzinkalkyle erhalten hatten, wahrscheinlich machten, dass auch Jodzinkester zugänglich seien.

Wenn ich also die Reindarstellung der Jodzinkesterverbindungen versuchte, so geschah dies in Hinblick auf die Möglichkeit, den bis jetzt ohne Beweis angenommenen Reaktionsverlauf derartiger Synthesen einwandfrei klarzustellen. Weiter aber schien es interessant, die Eigenschaften der Ester des stark metallischen Zinks mit denen der Ester des nach der metalloiden Seite neigenden Zinns zu vergleichen.

Die nach der Darstellung solcher Zinkester zielenden Versuche führten auch zum gewünschten Erfolg. Sämtliche Jodester reagieren mit dem Metall, zum Teil sogar in sehr heftiger Weise, und diese Prozesse ergeben, wenn richtig geleitet, schön krystallisierende Produkte. Aber deren Studium ergab bald, dass es sich hierbei, zum mindesten bei der Jodzinkessigesterverbindung, nicht um Körper handelt, die den Jodzinnestern völlig analog sind, sondern um Additionsverbindungen der Jodester an Jodzinkester. Auf Additionsprodukte wird daraus geschlossen, dass auch bei langem Stehen die Verbindungen trotz sorgfältiger Reinigung stets den unverkennbaren Geruch der verwendeten Jodester behalten, was den Schluss nahe legt, dass der addierte Ester langsam spurenweise wieder abgegeben wird.

[1]) G. 22 II, 388. (Vgl. S. 10.)
[2]) C. 1899, I, 1066. [3]) C. 1903, II, 339.

Zink und Jodessigester vereinigen sich so heftig, dass Verkohlung der ganzen Masse eintritt. Wird die Reaktion aber durch Kühlen gemässigt, so erstarrt das Reaktionsgemisch zu gut ausgebildeten Krystallen, denen die Formel

$$[2\ JZn\,CH_2\,.\,COOC_2H_5\ \cdot\ JCH_2\,.\,COOC_2H_5\,.]$$

zukommt. Das Verhalten dieses Körpers zeigt wenig Analogie zu dem der entsprechenden Zinnverbindungen. Speziell die Zersetzung mit Wasser, die bei Zinnestern in so charakteristischer Weise erfolgt (vergl. Seite 20), liefert ein durchaus unerwartetes Ergebnis: das auffallendste Produkt der Zersetzung ist Acetessigester, der durch Geruch und Enolreaktion mit Ferrichlorid nachgewiesen werden konnte. Den Mechanismus der Zersetzung könnte man sich etwa folgendermassen vorstellen:

$$\left.\begin{array}{l} J\ Zn\ CH_2\,.\,COOC_2H_5 \\ J\ Zn\ CH_2\,.\,CO\,OC_2H_5 \\ H\ O\ \ H\ \ \ H \\ + \\ H\ O \end{array}\right\} = 2\ HJ + 2\ ZnO + C_2H_5OH + CH_3\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5\,.$$

Beim Erhitzen für sich zersetzt sich die Jodzinkessigesterverbindung bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes; bei höherer Temperatur quillt die Masse stark auf, es destilliert aus ihr zuerst Essigester, dann geringe Mengen eines gelben Öles, welches sicher eine metallorganische Verbindung ist, sich beim Stehen in kurzer Zeit von selbst, beim Erhitzen unter Explosion, zersetzt.

Bei späteren Versuchen liess ich die Vereinigung des Jodessigesters mit dem Zink auch in Lösungsmitteln vor sich gehen und stellte fest, dass die hierbei erhaltenen Produkte mit denen, die ohne Verwendung eines Lösungsmittels erhalten waren, identisch seien. Nur lagert sich hierbei augenscheinlich in einigen Lösungen das Solvens, wie zum Beispiel Äther, an das Produkt an und ist nicht ganz leicht wieder davon zu trennen. Ist dies aber erreicht, so erhält man Krystalle, die den oben beschriebenen absolut analog sind, was sich aus Analyse, Gleichheit des Schmelzpunktes und Gleichheit des bei der Zersetzung erhaltenen Produktes (des Acetessigesters) ergibt.

Da alle früheren synthetischen Arbeiten diese Reaktion des Zinks mit Jodessigester in ätherischer Lösung als Ausgangspunkt genommen haben, so ist hiermit auch der Beweis erbracht, dass das Zwischenprodukt dieser Synthesen tatsächlich der Jodzinkessigester gewesen war. Um diesen Beweis noch schlüssiger zu machen, führte ich eine Kondensation vom isolierten Zwischenprodukt (Ätheradditionsprodukt) ausgehend, durch. Als Beispiel hierzu wählte ich die bis jetzt noch nicht bekannte Vereinigung des Jodessigesters mit Benzaldehyd. Diese Synthese erfolgte in einer Weise, die durchaus der Formulierung einer Grignard'schen Reaktion entspricht. Es entsteht aus Benzaldehyd und dem metallorganischen Produkt β-Phenyl-β-oxypropionsäureäthylester in befriedigender Ausbeute und dieser lässt sich durch Wasserentziehung mittels Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in Zimtsäureäthylester überführen.

Dieser Prozess ist wohl folgendermassen zu formulieren:

I.

$$JZn\,CH_2\,.\,COOC_2H_5 + C_6H_5\,.\,CHO = \begin{matrix} C_6H_5\,.\,CH \\ | \\ COOC_2H_5\,.\,CH_2 \end{matrix} \diagdown O \diagdown ZnJ$$

II.

$$\begin{matrix} C_6H_5\,.\,CH \\ | \\ COOC_2H_5\,.\,CH_2 \end{matrix} \diagdown O \diagdown ZnJ + H\,OH =$$

$$= C_6H_5\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5 + JZn\,OH$$

III.

$$C_6H_5\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5 - H_2O$$
$$= C_6H_5\,.\,CH = CH\,.\,COOC_2H_5.$$

Die Ausführung dieser Synthese gestaltete sich nun das eine Mal so, dass Jodessigester, Zink und Benzaldehyd in ätherischer Lösung mit einander in Reaktion gebracht wurden, im zweiten Falle aber so, dass das isolierte Ätheradditionsprodukt des Jodzinkessigesters [1]) in Äther gelöst und hierauf erst der Benzaldehyd zugefügt wurde. In beiden Fällen enthielt ich nach den üblichen Aufarbeitungsmethoden den β-Phenyl-β-oxypropionsäureäthylester und aus diesem den Zimtsäureäthylester.

[1]) Krystallisierter Jodzinkessigester kann hierzu nicht verwendet werden, da er sich in Äther nicht mehr auflöst.

3. Andere Metalle.

Ausser Zinn und Zink wurden noch einige andere Metalle auf ihre Fähigkeit, organische Esterverbindungen zu bilden, untersucht. — Trotz der nahen Verwandschaft zu Zinn reagiert Blei in keiner Weise mit Jodessigester. — Von den Verwandten des Zinks reagiert Cadmium nur beim Erwärmen und dann äusserst langsam. Von dem dabei erzielten Produkt kann wohl ohne weiteres angenommen werden, dass seine Reaktionen denen der entsprechenden Zinkverbindungen ähnlich sein werden. — Die Reaktion des Magnesiums mit unverdünntem Jodessigester führt nicht zu einem isolierbaren Produkt. In ätherischer Lösung bilden die Reagentien nach wochenlangem Stehen eine dunkelbraune Gallerte, die durch Lösung in Alkohol und Fällung mit Äther in ein krystallisiertes Produkt übergeführt werden kann, das aber nicht einmal sekundenlang der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt werden kann, ohne zu zerfliessen. — Quecksilber reagiert mit Jodessigester nicht.

Experimenteller Teil.

Zinn.

Darstellung des Dijod-Zinn-diessigesters.

$$Sn + 2\ CH_2J\,.\,COOC_2H_5 = J_2Sn(CH_2\,.\,COOC_2H_5)_2\,.$$

In einem Kölbchen, das durch ein Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeitszutritt geschützt ist, werden 100 g Jodessigester[1]) und 28 g Stanniol 6 bis 10 Stunden im Wasserbad auf 60 bis 70 Grad erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist der Kolbeninhalt in einen gelben Kuchen schön ausgebildeter Krystallnadeln verwandelt. Auf dem Boden des Gefässes ist unzersetztes Zinn und etwas gelbrotes Zinntetrajodid. Der Kolbeninhalt wird mit etwa 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgekocht und heiss vom Zinn abfiltriert, wobei man zweckmässig in dasselbe Volum trockenen Äthers direkt einfliessen lässt; hierbei fällt der Jodzinnester in hellgelben Krystallen aus. Oder man lässt die unvermischte Tetrachlorkohlenstofflösung im Exsiccator erkalten, wobei sie zu einem Krystallbrei erstarrt, nutscht ab und verrührt dann erst sorgfältig mit dem Äther. Der Ätherzusatz dient dazu, freien Jodessigester und Zinn-

[1]) Zu allen Versuchen wurden durch etwas Jod braun gefärbte Halogenester verwendet. (Vergl. S. 19.)

tetrajodid von den Krystallen abzuwaschen, welche bei der Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff allein hartnäckig anhaften. Die Krystalle werden abgesaugt, zweimal möglichst schnell mit absolutem Äther nachgewaschen, nochmals mit Äther verrührt und zum zweiten Male abgenutscht. So gereinigt ist der Jodzinnessigester ein hellgelbes Krystallpulver, welchem noch der heftig reizende Geruch des Jodessigesters anhaftet, der erst nach mehrtägigem Stehen im Vacuumexsiccator verschwindet. Für die meisten Zwecke ist der so behandelte Metallester rein genug. Um ein völlig analysenreines Produkt zu erhalten, muss die Substanz noch mehrmals in der beschriebenen Weise umkrystallisiert werden.

Bei allen Operationen muss möglichst der Zutritt der Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen werden, da sonst die Ausbeute beträchtlich verringert wird. So empfiehlt es sich, die Filtration unter einer Glasglocke vorzunehmen, deren Innenluft vorher mit Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet wurde.

Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt beträgt bis zu 84% der theoretischen Menge. Wird nicht unter Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet, geht die Ausbeute bis auf etwa 60% zurück und die Substanz ist durch Metazinnsäure stark verunreinigt. Auch hängt die Ausbeute und Reinheit des Körpers wesentlich von der Qualität des angewandten Jodessigesters ab.

Der analysenreine Jodzinnessigester bildet farb- und geruchlose Nadeln vom Schmelzpunkt 101,5 Grad (korr.). Er ist sehr leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol, weniger leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Ligroin, ziemlich schwer in Äther.

Die Analyse begegnet erheblichen Schwierigkeiten. Die Verbrennung kann nicht in gewöhnlicher Weise ausgeführt werden, da sich, wenn langsam erhitzt wird, bei oberflächlicher Verkohlung Metazinnsäure abscheidet, die den noch unangegriffenen Teil der Substanz einhüllt und der Verbrennung entzieht. Man muss den Metallester daher durch sehr starkes Erhitzen im Sauerstoffstrom mit grosser Schnelligkeit verbrennen lassen. Natürlich können die Verbrennungsprodukte hierbei nicht vollständig mit Apparaten nach Liebig aufgefangen werden, sondern es müssen Absorptionsapparate nach Dennstedt angewendet werden.

Zur Zinnbestimmung wurde die gewogene Substanz mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr eingeschlossen, 15 Stunden auf 180 Grad erhitzt, nach dem Oeffnen der Inhalt mit verdünnter Salpetersäure herausgespült, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt und als Metazinnsäure zur Wägung gebracht.

Analyse:

0.3912 g Sbst.: 0.2533 g CO_2, 0.0920 g H_2O. —
0.2325 g Sbst.: 0.1483 g CO_2, 0.0525 g H_2O.

$C_8H_{14}O_4J_2Sn$. Ber. C 17.55 H 2.58
Gef. 17.66, 17.40 2.53, 2.63

0.5039 g Sbst.: 0.1374 g SnO_2.

$C_8H_{14}O_4J_2Sn$. Ber. Sn 21.76
Gef. 21.49

Zersetzung des Dijod-Zinn-diessigesters.

$$J_2Sn(CH_2 . COOC_2H_5)_2 + 2\ H_2O = SnO_2 + 2\ HJ + 2\ CH_3 . COOC_2H_5.$$

Um nachzuweisen, dass die Zersetzung des Metallesters durch Wasser tatsächlich in diesem Sinne verläuft, wurde versucht, den hierbei entstehenden Essig-

ester möglichst vollständig zu isolieren. Zu diesem Zweck wurden 20 g Dijod-Zinn-diessigester mit Wasser aufgeschlämmt. Um die hierbei freiwerdende Jodwasserstoffsäure zu binden, wurden 11,8 g Baryt zugegeben (etwas mehr als die zur Bindung nötige Menge), und am Liebig'schen Kühler destilliert. Da hierbei die Flüssigkeit sehr stark schäumt, musste das Verbindungsstück zwischen Kolben und Kühler sehr weit sein und vor der Umbiegung erst etwa 20 cm senkrecht aufwärts geführt werden, um das Übergehen fester Teile zu verhindern. Die Vorlage wurde durch Eis-Kochsalz-Mischung auf —20 Grad gekühlt, die aus der Vorlage entweichenden Dämpfe nochmals in eine gekühlte kleine Vorlage geleitet um auch die letzten Reste der übergehenden Flüssigkeit zu verdichten. Der Essigester im Destillat wurde durch Ausäthern isoliert und nach Abdestillieren des Äthers gewogen. Seine Menge betrug 4,1 g, das sind 63,5% der theoretisch möglichen Menge. Die Ausbeute ist deshalb so gering, weil einerseits selbst bei noch so langsamem Abdestillieren des Äthers mit dessen Dämpfen auch Essigester übergeht, andrerseits weil durch den Baryt ein Teil des Essigesters zu Essigsäure verseift wird.

Im weissen Rückstande der Destillation wurde die Menge der Metazinnsäure annähernd bestimmt: Es wurde abgenutscht und der Rückstand auf dem Wasserbad mehrmals mit warmer verdünnter Salpetersäure behandelt, um den Baryt zu lösen; dann solange auf der Nutsche mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Bariumreaktion mehr zeigte. Die zurückbleibende Metazinnsäure wurde getrocknet und geglüht. Es ergaben sich 4,2 g SnO_2, das ist eine Ausbeute von 74%.

Im Filtrat vom weissen Rückstande wurde versucht, den, wie erwähnt, durch den Baryt verseiften Teil des Essigesters zu finden. Der Nachweis ist sehr kompliziert und konnte deshalb nur qualitativ erfolgen: Zur Entfernung von gelöstem Bariumhydroxyd wurde die siedende Flüssigkeit mit einem möglichst geringen Überschuss von Schwefelsäure und zugleich mit etwas mehr Silbernitratlösung versetzt, als zur Ausfällung des Jods notwendig war, dann abfiltriert, der Säureüberschuss mit Kalilauge genau neutralisiert, wobei etwas Silberoxyd ausfiel; auch dieses wurde abfiltriert, schliesslich Eisenchlorid zugegeben. Dieses setzt sich mit den noch gelösten Silbersalzen um, es fällt Chlorsilber. Wird von diesem abfiltriert, so hat das Filtrat die Farbe des basischen Ferriacetates.

Darstellung des Dinitrates des Zinn-diessigesters.

$$J_2\,Sn\,(CH_2\,.\,COOC_2H_5)_2 + 2\ Ag\,NO_3 =$$
$$(NO_3)_2\,Sn\,(CH_2\,.\,COOC_2H_5)_2 + 2\ Ag\,J.$$

Zu Dijod-Zinn-diessigester, gelöst in über Kalk getrocknetem Alkohol, wird die genau berechnete Menge Silbernitrat in absolutem heissem Alkohol gelöst, zugegeben. Wenn sich hierbei das ausfallende Jodsilber sofort gut zusammenballt und absetzt, wird abfiltriert; ist dies nicht der Fall, wird in kleinen Portionen weitere Silbernitratlösung zugegeben, bis Zusammenballung bei einmaligem Umschütteln eintritt. Im Filtrat überzeugt man sich durch Reagensglasproben, dass die Lösung weder freies Jod, noch freies Silbernitrat enthält. Ist dies erreicht, wird bei

möglichst niederer Temperatur (höchstens 30 Grad) im Vakuum zur Trockne gedampft. Der weisse Rückstand wird möglichst schnell pulverisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Das so dargestellte Dinitrat ist ein weisses, unter dem Mikroskop krystallines Pulver. Es zersetzt sich schon bei 93,5—94 Grad unter Entwicklung nitroser Dämpfe; bei schnellem Erhitzen verpufft es unter schwacher Feuererscheinung. Es löst sich in Alkohol; in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff ist es unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

Eine Methode zur Reinigung der Substanz konnte nicht gefunden werden. Die Analyse weist darauf hin, dass das Dinitrat Metazinnsäure enthält, welche wohl dadurch entsteht, dass ein Teil der Substanz durch die nie ganz ausschliessbare Feuchtigkeit zersetzt wird. Dass die gesuchte Verbindung im Hauptteile der Substanz vorliegt, geht daraus hervor, dass durch Wasser, ja schon durch Luftfeuchtigkeit, Zerlegung in Salpetersäure, Matazinnsäure und Essigester erfolgt, also ein der Zersetzung des Dijodids durchaus analoger Prozess. Die Verbrennung konnte ich nur so ausführen, dass ich den Körper im Rohr im Sauerstoffstrom explodieren liess und die Verbrennungsgase in Dennstedt-Apparaten auffing.

Analyse:

0.3147 g Sbst.: 0.2364 g CO_2, 0.0965 g H_2O.
0.4209 g Sbst.: 0.3199 g CO_2, 0.1290 g H_2O.
0.2961 g Sbst.: 0.2256 g CO_2, 0.0910 g H_2O.

$C_8H_{14}O_{10}N_2Sn$. Ber. C 23.01
Gef. 20.49, 20.73, 20.78
Ber. H 3.38
Gef. 3.43, 3.43, 3.44

Darstellung des Sulfates des Zinndiessigesters.

$$J_2Sn(CH_2 . COOC_2H_5)_2 + Ag_2SO_4 = SO_4Sn(CH_2 . COOC_2H_5)_2 + 2\ AgJ$$

Die Darstellung des Sulfates wird analog der des Dinitrates durch Umsetzung des Jodzinnesters mit Silbersulfat ausgeführt.

Die Empfindlichkeit der entstehenden Substanz gegen Luftfeuchtigkeit ist so gross, dass die Ausführung einer Analyse ausgeschlossen ist. Jedoch ergaben qualitative Bestimmungen die Anwesenheit von SO_4-Gruppen und von Zinn, auch wird die Substanz durch Wasser in Schwefelsäure, Metazinnsäure und Essigester zerlegt, so dass an der Struktur nicht zu zweifeln ist. Das Sulfat ist ein weisses, krystallines Pulver, das schon bei etwa 50 Grad anfängt, sich zu zersetzen.

Darstellung des Dijod-Zinn-di-β-propionsäureäthylesters.

$$Sn + 2\,JCH_2 . CH_2 . COOC_2H_5 \rightleftharpoons \begin{matrix} J \\ J \end{matrix} \diagdown\!\diagup Sn \diagup\!\diagdown \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5 \\ CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5 \end{matrix}$$

4 g β-Jodpropionäthyl werden mit 2,1 g Stanniol im Bombenrohr eingeschlossen und 18 bis 24 Stunden auf 120 bis 150 Grad erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Masse zu zentimeterlangen (durch etwas Jod weinrot gefärbten) Krystallnadeln erstarrt, welche mit absolutem Äther aus dem Rohr herausgespült werden können, sich aber nicht von der Flüssigkeit trennen lassen, da sie durch die Feuchtigkeit der Luft in ganz kurzer Zeit völlig zersetzt werden. Die auftretenden Zersetzungsprodukte, Metazinnsäure und Propionsäureäthylester, lassen in Analogie zu den besprochenen Substanzen auf die oben gegebene Struktur schliessen.

Darstellung von Dichlor-zinn-di-α-propionsäureäthylester.

$$Sn + 2\ CH_3.CHCl.COOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3.CH.COOC_2H_5 \\ | \\ Cl - Sn - Cl \\ | \\ CH_3.CH.COOC_2H_5 \end{matrix}$$

α-Chlorpropionäthyl und Stanniol (2 : 1 Mol) wurden im Bombenrohr zweieinhalb Tage auf 120 bis 130 Grad erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr Krystallnadeln abgeschieden, die sich in Jodäthyl bei halbstündigem Kochen lösten. Die Lösung wurde von unangegriffenem Zinn abgegossen (nicht filtriert, weil selbst bei schneller Filtration die Luftfeuchtigkeit Zersetzung bewirkt) und mit absolutem Äther ausgefällt, die Flüssigkeit zwei Stunden in trockener Luft stehen gelassen, damit der Niederschlag krystallinisch wurde und sich gut absetzte, möglichst schnell abgesaugt und der Niederschlag im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

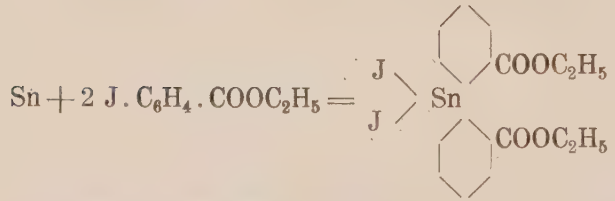
Man erhält auf diesem Wege ein hellgraues, krystallines Pulver vom Schmelzpunkt 220 Grad (unkorr.), das wohl als die erwartete Verbindung angesprochen werden kann. Weitere Reinigung und Analyse sind infolge grosser Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit unmöglich.

Versuch der Darstellung des Dibrom-zinn-di-α-buttersäureäthylesters.

Stanniol wird mit α-Brombuttersäureäthylester im Bombenrohr etwa 12 Stunden auf 120 bis 150 Grad erhitzt. Während dieser Zeit zerfällt das Zinn in ein weissliches Krystallpulver, das zum Teil aus Metazinnsäure besteht, zum andern Teil vermutlich die

Verbindung des Brombuttersäureesters mit Zinn ist. Das Auftreten der Metazinnsäure ist dabei wohl auf Anwesenheit nie ganz ausschliessbarer Feuchtigkeit zurückzuführen, welche bei der ungeheuern Empfindlichkeit der Substanz hier ganz besonders schädlich wirkt. Da kein Lösungsmittel für den Metallester gefunden werden konnte, waren Trennung von der Metazinnsäure und Reinigung des Produkts unmöglich.

Darstellung von
Dijod-zinn-di-o-benzoesäureäthylester.



5 g o-Jodbenzoesäureäthyleser[1]) und 1,2 g Stanniol wurden im Bombenrohr 5 Tage auf 150 Grad erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich eine dunkelgrüne zähe Masse gebildet; liess man diese wochenlang im verschlossenen Rohr stehen und gab täglich einen Tropfen absoluten Alkohol zu, so erstarrte sie schliesslich zu zentimeterlangen haarfeinen Nadeln, die sich warzenförmig gruppierten. Schneller gelang die Krystallisation beim Behandeln der Substanz mit absolutem Äther. Gab man wenige Kubikzentimeter Äther in das Rohr und liess unter gelegentlichem Reiben mit einem Glasstab einige Stunden stehen, so erstarrte die Masse zu mikroskopischen Krystallnadeln. Diese wurden durch Äther sorgfältig von unzersetztem Zinn weggespült, möglichst schnell abgenutscht und im Vakuumexsiccator getrocknet.

[1]) Dargestellt nach Wachter Ber. 26, 1744.

So dargestellt ist der Metallester ein schwach graugelb gefärbtes Pulver, welches sich bei einer Temperatur von über 300 Grad, ohne zu schmelzen, zersetzt. Eine weitere Reinigung ist unmöglich, da ein Lösungsmittel für die Substanz nicht gefunden werden konnte. Die Analyse ergab aber schon bei diesem Produkt ein Resultat, welches auf einem beinahe reinen Körper schliessen liess.

Analyse:

0.2253 g Sbst.: 0.2727 g CO_2, 0.0557 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4J_2Sn$ Ber. C 33.01, H 2.77.

Gef. 32.20, 2.70.

Zersetzung des Dijod-zinn-di-o-Benzoesäureäthylesters.

$$J_2Sn(C_6H_4 . COOC_2H_5)_2 + 2\ H_2O = SnO_2 + 2\ HJ + 2\ C_6H_5 . COOC_2H_5 .$$

Da die Zersetzung dieses Esters genau in demselben Sinn verläuft, wie diejenige des Jodzinnessigesters, wurde sie nur qualitativ verfolgt. Der Ester wurde mit wenig Wasser kurze Zeit geschüttelt, die Flüssigkeit abdestilliert und zur Identifizierung des dabei entstehenden Benzoesäureäthylesters das Destillat mit Kalilauge gekocht, um zu verseifen. Die so erhaltene Benzoesäure wurde durch ihren Schmelzpunkt (121 Grad) identifiziert.

Dijod-zinn-diessigester und Phenylmagnesiumbromid.

$$J_2Sn(CH_2 . COOC_2H_5)_2 + 4\ MgBrC_6H_5 = Sn(C_6H_5)_4 + 2\ JMgBr + 2\ BrMg(CH_2 . COOC_2H_5)$$

Von den zahlreichen in verschiedener Weise ausgeführten Versuchen sei hier nur einer näher beschrieben: Ein Mol Dijod-zinn-diessigester wurde auf

— 15 Grad abgekühlt und mit einer Lösung von vier Molen Phenylmagnesiumbromid in Äther von derselben Temperatur übergossen. Das Reaktionsgemisch wurde unter andauernder Kühlung mittelst einer sorgfältig bereiteten Eis-Kochsalz-Mischung eine Viertelstunde sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war der Jodzinnester verschwunden und es waren zwei Flüssigkeitsschichten entstanden, die untere dunkelbraun, die obere hellgelb mit starker grüner Fluorescenz. Die ganze Flüssigkeit wurde auf Eis von — 15 Grad gegeben; nach dem Tauen des grössten Teils desselben wurde Salzsäure zugetropft, bis alles Zinn gelöst war. Im Äther blieb hierbei ein weisser Niederschlag ungelöst. Zur Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter so viel Chloroform zugefügt, dass sich die Chloroform-Äther-Schicht gut am Boden absetzte. Aus dem Chloroform wurde nach der Trennung von der wässerigen Schicht der Äther abdestilliert, wobei die vorher trübe Flüssigkeit klar wurde. Noch heiss wurde dann wenige Minuten mit Chorcalcium getrocknet, nochmals zum Sieden erhitzt, schnell filtriert und zur Krystallisation eingedampft. Die hierbei in einer Ausbeute von über 70% erhaltenen weissen Nadeln wurden durch Schmelzpunktsbestimmung und Verbrennung als Zinntetraphenyl identifiziert.

Dijod-zinn-diessigester und Aethylmagnesiumbromid.

$$J_2Sn(CH_2 . COOC_2H_5)_2 + 4\ Mg\,Br\,C_2H_5 = Sn(C_2H_5)_4 + 2\ JMg\,Br + 2\ Br\,Mg\,(CH_2 . COOC_2H_5).$$

Die Reaktion dieser beiden Substanzen wurde genau analog der vorigen geleitet. Beim Zersetzen mit Salzsäure blieb hierbei die Ätherlösung klar. Daher wurde

ohne Chloroformzusatz der Äther abgeschieden und die wässerige Schicht noch mehrfach ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl vom Siedepunkt 176 bis 182 Grad, das nach zweimaligem Rektifizieren den genauen Siedepunkt des Zinntetraäthyls (181 Grad) zeigte.

Zink.

Reaktion zwischen Zink und Jodessigester.

$$2\ Zn + 3\ JCH_2.COOC_2H_5 =$$
$$[2\ JZn\,CH_2.COOC_2H_5 \cdot JCH_2.COOC_2C_5]$$

Werden blanke Zinkspähne mit Jodessigester übergossen, der freies Jod enthält, und wird das Reaktionsgemisch sich selbst überlassen, so erwärmt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit, es tritt Entfärbung ein, gleich darauf wieder Gelbfärbung und unter heftigem Sieden verkohlt der Inhalt des Gefässes zu einer braunen, zähen Masse von scharfem Geruch, der aber nicht mehr der des Jodessigesters ist. Werden aber die beiden Stoffe in einem Gefäss zusammengegeben, welches in Wasser von höchstens 40 Grad getaucht ist, so erstarrt nach 3 bis 4 Stunden der Kolbeninhalt zu grossen, zitronengelben, flachen, scheinbar rhombischen Krystallen. Diese lösen sich in keinem der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel, wohl aber ziemlich leicht in Halogenalkylen, wie Jodäthyl und Propylbromid. Äther bildet mit der Substanz wahrscheinlich eine molekulare Verbindung, welche nicht zur Krystalli-

sation zu bringen ist, erst nach mühsamem Entfernen des Äthers ist wieder ein krystallisiertes Produkt zu erhalten (vgl. weiter unten); aus der Lösung in Halogenalkylen wird bei langsamem Eindunsten im Vakuum der Jodzinkessigester in grossen Krystallen abgeschieden. Allerdings ermöglichen alle diese Lösungsmittel keine völlige Reinigung, wie die Elementaranalyse zeigt.

Durch Äther, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, kann die Substanz aus ihren konzentrierten Lösungen ausgefällt werden.

Die Darstellung derselben Substanz gelingt leicht auch bei Zugabe organischer Lösungsmittel zu den reagierenden Stoffen; am leichtesten in ätherischer Lösung:

10 g Jodessigester, 6 g Zinkspähne und 30 ccm absoluter Äther werden in einem Kolben von mindestens 500 ccm Jnhalt am Rückflusskühler sich selbst überlassen. In den meisten Fällen tritt die Reaktion von selbst sehr heftig ein, wenn nicht, unterstützt man den Beginn durch kurzes Eintauchen in warmes Wasser. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde hört die Reaktion auf, meist ist die Umsetzung dann auch vollständig, was daran erkannt wird, dass der Geruch des Jodessigesters völlig verschwunden ist. Ist dies noch nicht der Fall, kocht man noch $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler. Dann wird von nicht angegriffenen Zinkresten abgegossen und der Äther abgedampft, bis Syrupkonsistenz erreicht ist und man die Masse noch gerade in eine Krystallisierschale ausgiessen kann. Aus der hier vorliegenden Anlagerungsverbindung des Äthers an die gesuchte Substanz muss der Äther durch langanhaltendes Evakuieren entfernt werden. Im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure wird gelinde

evakuiert, wobei man darauf achten muss, dass die Masse nicht überfliesst, da sie sich stark aufbläht. Sicherer ist es, erst über Nacht im nicht ausgepumpten Exsiccator stehen zu lassen, dann ist soviel Äther von der Schwefelsäure aufgenommen, dass man ohne Gefahr des Aufblähens evakuieren kann. Sehr bald fängt dann die zähe Masse an, den angelagerten Äther zu verlieren und überzieht sich an der Oberfläche mit einer Krystallhaut, weshalb man zweckmässig öfters umrührt, solange die Konsistenz es zulässt; ist die Masse dazu zu hart geworden, lässt man eine Woche im Exsiccator stehen, nach dieser Zeit lässt sich der Körper grob zerkleinern. Ist dies geschehen, evakuiert man wieder zwei Tage, pulverisiert, stellt wieder zwei Tage in den Exsiccator, zerreibt schliesslich in der Achatreibschale und evakuiert nochmals einige Stunden.

Das so erhaltene Krystallpulver ist mit dem, welches ohne Zugabe eines Lösungsmittels erhalten wurde, identisch, wie aus Zersetzungspunkt, Analyse und Zersetzung durch Wasser hervorgeht. Es löst sich in Äther nicht mehr auf.

Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn man Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Benzol oder Toluol als Verdünnungsmittel den Reagentien zugiebt. In diesen Fällen tritt die Reaktion nicht von selbst ein, sondern man muss am Rückflusskühler kochen, bis der Geruch des Jodessigesters verschwunden ist, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Bald nach Beginn des Erwärmens trübt sich die Flüssigkeit, bei Beendigung der Reaktion ist sie so mit feinen Krystallen durchsetzt, dass sie milchartig aussieht. Man giesst vorsichtig, so dass unangegriffenes Zink nicht mitgerissen wird, auf ein quan-

titatives Filter. Die Filtration muss unter einer Glasglocke stattfinden, deren Inneres durch eine Schale mit Phosphorpentoxyd trocken gehalten wird. Zum Schluss wäscht man kurz mit Essigester oder Ligroin nach und trocknet im Vakuumexsiccator.

Die auf diese drei Methoden erhaltenen zitronengelben Krystalle fangen bei 107—112 Grad an, sich, ohne zu schmelzen, zu zersetzen. Feuchtigkeit wird von denselben begierig angezogen und führt zur Zersetzung (siehe später), deshalb müssen alle Operationen mit der Substanz unter sehr sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluss ausgeführt werden.

Die Analyse der Substanz ist erheblichen Schwierigkeiten unterworfen, die hauptsächlich darin bestehen, dass die Krystalle so hygroskopisch sind, dass sie nur unter sorgfältigen Vorsichtsmassregeln abgewogen werden können. Die Verbrennung muss sehr schnell ausgeführt werden, da sich bei langsamer Zerstörung der Substanz Zinkoxyd an der Oberfläche abscheidet und den Rest einhüllt, sodass er der Verbrennung entzogen wird. Wird zu langsam verbrannt, so erhält man deshalb keinen rein weissen Rückstand, sondern ein graues Gemenge von Zinkoxyd und Kohle.

Die Verbrennung wurde also in derselben Weise, wie die der Zinnverbindungen, ausgeführt. Im Sauerstoffstrom wurde so schnell erhitzt, dass die Substanz unter Feuererscheinung verpuffte. Die Verbrennungsprodukte wurden wieder in Absorptionsapparaten nach Dennstedt aufgefangen.

Krystalle, welche nach der ersten Methode, ohne Zugabe eines Lösungsmittels, dargestellt waren, und möglichst schnell der Analyse unterworfen wurden, ergaben die folgenden Resultate. (Jeder der mitgeteilten Werte bezieht sich auf ein gesondertes

Präparat, Die Verbindung war aus Jodäthyl umkrystallisiert.)

0.1864 g Sbst.: 0.1281 g CO_2, 0.0404 g H_2O
0.2166 g Sbst.: 0.1442 g CO_2, 0.0426 g H_2O

$C_{12}H_{21}O_6J_3Zn_2$ Ber. C 18.64
Gef. 18.74, 18.15
Ber. H 2.74
Gef. 2.43, 2.20

Das Produkt, welches in ätherischer Lösung dargestellt wurde, ergab:

0.2055 g Sbst.: 0.1502 g CO_2, 0.0492 g H_2O
Gef. C 19.93, H 2.68

Ein Produkt, das in Essigester-Lösung dargestellt war, ergab:

0.2248 g Sbst.: 0.1577 g CO_2, 0.0518 g H_2O
Gef. C 19.13, H 2.58

Die Zinkbestimmungen wurden ausgeführt, indem die Substanz zuerst mit verdünnter, dann mehrfach mit konzentrierter, schliesslich mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade abgeraucht wurde; das so erhaltene Zinknitrat wurde durch Glühen in Oxyd übergeführt. Die Werte beziehen sich auf drei verschiedene Präparate; die beiden ersten waren nicht umkrystallisiert, das letzte durch Umkrystallisation aus Jodäthyl gereinigt.

0.3494 g Sbst.: 0.0724 g ZnO
0.6759 g Sbst.: 0.1361 g ZnO
0.5168 g Sbst.: 0.1130 g ZnO
Ber. Zn 16.92
Gef. 16.65, 16.18, 17.57.

Zersetzung des Jodzinkessigesters durch Wasser.

$$2\ JZnCH_2.COOC_2H_5 + 2\ H_2O =$$
$$2\ HJ + 2\ ZnO + C_2H_5OH + CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$$

Werden Jodzinkessigesterkrystalle mit wenig Wasser angefeuchtet und in gut verschlossenem Gefäss einige Zeit an einem warmen Ort stehen gelassen, so färbt sich die Masse braun und zeigt den unverkennbaren Geruch des Acetessigesters. Wird mittels eines Glasstabs wenig von dieser Substanz in eine sehr verdünnte Ferrichloridlösung gegeben, so tritt nach kurzer Zeit braunviolette Färbung auf. (Enolreaktion des Acetessigesters).

Verhalten des Körpers beim Erhitzen.

In einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glas werden einige Gramm der Krystalle auf 150 Grad erhitzt. Hierbei bläht sich die Masse sehr stark auf und färbt sich schwarz. In die Vorlage gehen erhebliche Mengen Essigester über. Steigert man dann die Temperatur zuerst bis auf etwa 250 Grad, dann bis zur schwachen Rotglut, so gehen wenige Tropfen einer gelben Flüssigkeit über, welche einen stark reizenden, senfölartigen Geruch besitzt und deren Dämpfe einen ausgesprochen metallischen Geschmack im Munde hinterlassen. Wird diese Flüssigkeit für sich erhitzt, so siedet sie bei etwa 180 Grad, färbt sich dabei tiefschwarz und explodiert im nächsten Moment. Auch beim Stehen an der Luft zersetzt sie sich schon in kurzer Zeit. Die qualitative Analyse ergiebt die Anwesenheit von Zink. Der Rückstand in der Retorte besteht aus metallischem Zink und Kohle.

Kondensation des Jodzinkessigesters mit Benzaldehyd.

10 g Jodessigester, etwas über 3 g Zinkspähne und 100 ccm über Natrium getrockneter Äther werden am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion, welche — wie oben beschrieben — eine ätherische Lösung des Jodzinkessigesters liefert, werden in die noch siedende Lösung 5 g Benzaldehyd in 100 ccm absolutem Äther portionenweise durch den Kühler zugegeben, wobei der Geruch des Benzaldehyds unter heftiger Reaktion augenblicklich verschwindet. Hierauf wird eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Zinkverbindung im Scheidetrichter mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Ätherlösung abgetrennt, die wässerige Schicht noch zweimal ausgeäthert, die Ätherlösung mit Kaliumkarbonat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 14 bis 15 mm Druck fraktioniert. Die Hauptmenge geht nach einem kleinen Vorlauf von Benzaldehyd zwischen 160,5 und 161,5 Grad über und ist beinahe reiner β-Phenyl-β-Milchsäuereäthylester in einer Ausbeute von 48%, berechnet auf den angewandten Jodessigester.

Zur Analyse wurde der Ester nochmals fraktioniert; die Verbrennung ergab folgenden Wert:

0.1895 g Sbst.: 0.4732 g CO_2, 0.1239 g H_2O

$C_{11}H_{14}O_3$	Ber.	C 68.00	H 7.27
	Gef.	68.10	7.32

Zum Identitätsnachweis wurde der Ester in Zimtsäureäthylester übergeführt:

Drei Teile β-Phenyl-β-milchsäureester wurden mit 3 Teilen geschmolzenem Natriumacetat und 10 Teilen

Essigsäureanhydrid 8 Stunden gekocht, mit dem doppelten Volum Wasser versetzt und viermal ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb Zimtsäureäthylester vom Siedepunkt 270 Grad.

Die Darstellung des β-Phenyl-β-milchsäureesters geht noch schneller in einer einzigen Operation vor sich:

20 g Jodessigester, 7 g Zinkspähne, 15 g Benzaldehyd und 30 ccm Äther werden am Rückflusskühler sich selbst überlassen, bis die Reaktion in Gang kommt und die Flüssigkeit unter Entfärbung anfängt zu sieden. Dann werden weitere 70 ccm Äther durch den Kühler zugegeben. Bei diesen Mengenverhältnissen ist die Reaktion gerade heftig genug, um die Lösung ohne Wärmezufuhr von aussen im Sieden zu erhalten. Wenn die Reaktion aufhört, was nach etwa einer Stunde der Fall ist, genügt es, 10 Minuten zu erwärmen, um die Reaktion zu Ende zu führen. Die Weiterbehandlung geschieht genau, wie beim vorigen Versuch beschrieben.

Aus fertigem Jodzinkessigester und Benzaldehyd wurde der Zimtsäureäthylester folgendermassen erhalten:

5 g des Aetheradditionsproduktes der Jodzinkessigesterverbindung wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler mit 30 ccm absolutem Äther übergossen und kurze Zeit geschüttelt, um die Substanz in Lösung zu bringen. Dann wurde durch den Kühler Benzaldehyd in kleinen Portionen eingetragen und die Lösung durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser zum Sieden erwärmt. Wenn ein grosser Überschuss (10 g) des Benzaldehyds auf diese Weise eingetragen ist, hält man noch eine halbe Stunde im Sieden, giesst dann nach dem Erkalten die Lösung in kalte verdünnte

Schwefelsäure, trennt die Ätherschicht ab, trocknet sie mit Kaliumcarbonat, destilliert den Äther ab und fraktioniert. Es wurde mit dieser Methode, genau wie mit der früheren, β-Phenyl-β-Milchsäureester erhalten, der durch Wasserentziehung in Zimtsäureäthylester überging.

Reaktion zwischen Zink und β-Jodpropionsäureäthylester.

β-Jodpropionsäureäthylester wird mit Zink in geringem Überschuss im Bombenrohr vier Tage auf 120 Grad erhitzt. Nach dieser Zeit ist das Zink von einer harten, dunkelgelben, amorphen Masse umgeben, in welcher flimmernde Krystalle eingebettet sind; darüber ist wenig hellgelbe, zähe Flüssigkeit. Giebt man zwei Kubikcentimeter absoluten Äther in das Rohr, so erstarrt die Flüssigkeit momentan zu kleinen rosa oder gelblich gefärbten Krystallen, die mit dem Äther abgegossen werden können. Auch die feste Masse beginnt krystallinisch zu erstarren, wenn man mit wenig Äther festverkorkt stehen lässt. Nach einigen Stunden kann man sie mit Hilfe eines Glasstabs zerkleinern und mit Äther herausspülen, und auf einem Filter sammeln. — Eine Analyse ist völlig unmöglich, da die Substanz kaum eine halbe Minute der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden kann, ohne zersetzt zu werden. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und in Halogenalkylen, speziell Propylbromid.

Dasselbe Produkt wird schöner krystallisiert erhalten, wenn man Zink mit β-Jodpropionsäureäthylester im Bombenrohr eingeschlossen bei Zimmertemperatur vier Wochen sich selbst überlässt. Dann ist das Zink grossenteils verschwunden, die Flüssigkeit

grünlichgelb und zähflüssig. Man verdünnt mit 30 ccm absolutem Akohol, filtriert schnell in eine Krystallisierschale, evakuiert über konzentrierter Schwefelsäure, bis der Alkohol zum grössten Teil wieder verdunstet ist, fällt dann mit absolutem Äther aus, nutscht ab und trocknet auf Ton im Vakuumexsiccator.

Der Substanz haftet stets noch unverbrauchter β-Jodpropionsäureäthylester an.

Reaktion zwischen Zink und o-Jodbenzoesäureäthylester.

Wird Zink mit o-Jodbenzoesäureäthylester im Bombenrohr eingeschlossen und vier bis fünf Stunden in ein siedendes Wasserbad eingetaucht, so ist nach dieser Zeit der grösste Teil der Flüssigkeit zu hellgelben, durchsichtigen Krystallen erstarrt; diese lösen sich leicht, wenn auch langsam, in Äther, Propylbromid oder Jodäthyl. Giebt man zur Lösung wenige Tropfen Benzoesäureäthylester und dunstet im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ab, so krystallisiert der Körper in beinahe farblosen Krystallen, die bis zu zwei Centimeter lang werden. Die Substanz ist so hygroskopisch, dass sie in wenigen Sekunden an der Luft zerfliesst. Durch schnelles Abpressen auf Filtrierpapier und sofortiges Zurückbringen in den Exsiccator kann ein kleiner Teil in trockenem Zustand erhalten werden. Jedoch ist an Ausführung einer Verbrennung oder auch nur einer Schmelzpunktbestimmung nicht zu denken.

Blei.

Entfettetes Bleipulver und Jodessigester wurden im Bombenrohr eingeschlossen und durch mehrere Tage auf 150 Grad erhitzt. Hierbei wurde ein Teil des Bleies in Jodblei verwandelt, ein Teil des Jodessigesters zerstört, aber keine Esterverbindung gebildet. Bleispähne mit völlig blanker Oberfläche wirkten auf Jodessigester auch bei langem Erhitzen nicht ein. Nichteinmal das freie Jod des Jodessigesters wurde unter diesen Bedingungen vom Metall gebunden.

Cadmium.

Cadmiumspähne wurden mit Jodessigester im Bombenrohr auf 100 Grad erwärmt Nach etwa 12 Stunden war der Jodessigester entfärbt, nach weiteren 12 Stunden trat ähnlich wie beim Zink Kristallbildung ein. Die Reaktion wurde nicht weiter verfolgt.

Magnesium.

Die Reaktion des Magnesiums mit unverdünntem Jodessigester ist so heftig, dass die Masse sich zum Sieden erhitzt und die gebildeten Produkte zerstört werden. In ätherischer Lösung setzt zwar die Reaktion sehr heftig ein, kommt aber bald zum Stillstand, da das Metall sich mit einer braunen Gallerte überzieht und dadurch weiterer spontaner Einwirkung entzogen wird. Starkes Rühren oder Einleiten von Wasserstoff, um das Gemisch in Bewegung zu halten, beschleunigt

die Reaktion nicht. Lässt man jedoch etwa 10 Tage vor Feuchtigkeit gut geschützt stehen, so wird das Metall beinahe restlos in die genannte Gallerte verwandelt. Die darüber stehende Ätherschicht ist farblos geworden und kann abgegossen werden. Der Rückstand wird in Chloroform oder absolutem Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Äther oder Ligroin ein hellbrauner, krystallinischer Niederschlag gefällt.

Reagierten die Komponenten in Gegenwart von Essigester als Lösungsmittel, was völlig glatt erfolgte, so brauchte man nur die erhaltene Lösung stark einzuengen, dann erstarrte sie zu einem dunkelbraunen Kuchen deutlicher Krystalle. Auch aus der Lösung in Essigester kann die Substanz durch Äther oder Ligroin ausgefällt werden.

Der Niederschlag ist derartig hygroskopisch, dass er durch die Feuchtigkeit der Luft momentan zersetzt wird. Er ist daher jeder weiteren Untersuchung unzugänglich.

Quecksilber.

Quecksilber und Jodessigester wurden im Bombenrohr auf 150 Grad erwärmt. Zwar wurde schon nach wenigen Minuten das freie Jod des Jodessigesters vom Quecksilber aufgenommen, aber Esterbildung trat auch bei mehrstündigem Erwärmen nicht ein.

Lebenslauf.

Ich, Karl Heinrich Wilhelm Eller., bin geboren am 22. März 1887 zu Konstanz am Bodensee als Sohn des jetzigen Landgerichtspräsidenten Dr. Karl Eller in Mannheim und seiner Frau Antonie, geborene Wendt. Ich besuchte in den Jahren 1894—96 die Vorschule in Karlsruhe, trat dann 1896 daselbst in das humanistische Gymnasium ein, an dem ich im Jahre 1905 das Abiturienten-Examen ablegte. Von Herbst 1906 bis Herbst 1908 studierte ich Chemie an der Universität München und hörte Vorlesungen der Professoren v. Baeyer, Furtwängler, Graetz, v. Groth, Hofmann und Röntgen. Von Herbst 1908 bis Frühjahr 1912 war ich an der Universität Würzburg immatrikuliert und hörte Vorlesungen der Professoren und Dozenten Beckenkamp, Buchner, Emmert, v. Halban, Hilb, Manchot, Pauly, Reitzenstein, Tafel und Wien. Von Juni 1910 bis März 1912 arbeitete ich im chemischen Institut der Universität an meiner Dissertation unter Leitnng von Privatdozent Dr. Emmert.

Die mündliche Prüfung fand am 18. November 1912 statt.